



特 許 願 (A)

昭和48年7月25日

(Z.000)

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

第3級ブチルアルコールの製造法

2. 発明者

広島県大竹市茜屋2丁目7-16

坂賀 実 雄

(ほか3名)

3. 特許出願人

〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
電話 (272) 4321 (大代表)

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 喜三郎 殿

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁護士 吉 沢 敏 夫 殿

5. 添付書類の目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 図面 | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |
| (4) 委任状 | 1通 |

特 許
48.7.2

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-32116

⑬公開日 昭50.(1975) 3 28

⑫特願昭 48-83719

⑭出願日 昭48.(1973) 7.25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6518 4A

6652 43 6652 43

6652 43

⑮日本分類

16 B41

16 B41D.11

130G41

16 B414

⑯ Int. Cl²

C07C 31/12

C07C 29/04

B01J 31/02

明 細 書

1. 発明の名称

第3級ブチルアルコールの製造法

2. 特許請求の範囲

イソブチレンもしくはイソブチレンを含有する炭化水素混合物を酸性イオン交換剤の存在下で有機酸を含有する水と反応させることを特徴とする第3級ブチルアルコールの製造法

3. 発明の詳細を説明

本発明はイソブチレンを含有する炭化水素混合物より第3級ブチルアルコールを高純度、高収率にしかも高い生産性をもって製造する方法に関するものである。

イソブチレンからの第3級ブチルアルコールの製造法としては50～65%硫酸水溶液を用いる方法が知られている。

すなわちイソブチレン含有炭化水素混合物と硫酸水溶液を接触せしめイソブチレンを第3級ブチルアルコールとなし他の炭化水素混合物

と分離して該アルコールを精製する方法で必要によつては該アルコールを分解してイソブチレンを回収する方法にも用いられる。

この方法は硫酸の50～65%水溶液を用いるため装置材質が特殊なものに限定され装置寿命が短かく、又イソブチレンの3量化、2量化等による副反応も多く、又硫酸の消費量も多い。

一方オレフィンの直接水和によるアルコールの製造法も知られている。例えばエチレンよりエタノール合成と同様にリン酸触媒、酸化タングステン触媒等を用いてブタン類より直接水和により対応するアルコールを製造できることが知られている。

しかしながらこの方法は触媒が有効に作用する200～250℃の温度においては反応の平衡が原素にかたより不利となる。そのため高压下でかつ水をオレフィンに対し大過剰に用いることが必要となり、収率も低いなどの欠点を有している。

本発明者らは硫酸水溶液を使用する方法にお

いてはイソブチレンの水和に際し硫酸が触媒として作用している点に注目し硫酸に代えて強酸性イオン交換剤を触媒として用いる方法を試みたが目的とする第3級ブチルアルコールの生成は極くわずかで実用性に乏しいことが判明した。

本発明者らは上述の欠陥を克服すべく鋭意研究中のところ水に有機酸を共存させると反応速度が飛躍的に向上することを見出し本発明を完成した。

本発明はイソブチレンもしくはイソブチレン含有炭化水素混合物を酸性イオン交換剤の存在下で有機酸を含有する水と反応させることを特徴とする第3級ブチルアルコールの製造法である。

本発明で用いるイソブチレン含有炭化水素混合物は特に限定されるものではないが通常は炭素数4の炭化水素を主体とするもので若干の炭素数3又は5の炭化水素を含有していても差支えない。

本発明方法によれば有機酸例えば酢酸を含有

する水に強酸性イオン交換樹脂の存在下でイソブチレンを接触させると大部分のイソブチレンが第3級ブチルアルコールとなり一部は有機酸の第3級ブチルエステルとなる。該アルコール含有有機酸水溶液を蒸留して第3級ブチルアルコールを取得し有機酸水溶液は水和に際して消費された水及び蒸留時に同伴された若干の水分を補充して再びイソブチレンとの反応に使用することができる。

本発明の方法はイソブチレンの3量化、3量化といつた多量化がほとんど起らない。また反応はイソブチレンと水との間で選択的に行われ、原料炭化水素中に含まれるノルマルブテン類から第3級ブチルアルコールあるいは又、第3級ブチル酢酸への反応がほとんど無視される程度でありしたがって反応生成物の精製はきわめて簡単となる。

本発明で用いる有機酸の種類は特に限定されるものではない。例えば酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、しゅう酸等の脂肪族カルボン酸類、

安息香酸、アジピン酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸、あるいは又クロル酢酸、シクロル酢酸、トリクロル酢酸等が用いられる。アクリル酸、メタアクリル酸等の重合性有機酸も用いることができるがこのような酸を用いるときは重合防止剤等の添加が必要である。又水に対する溶解度の高いものが好ましいが必須条件ではない。有機酸の価格、安定性をも考慮すると酢酸が最も好ましい物質である。

本発明において用いる強酸性イオン交換剤はイソブチレン反応時にのみ必要であり生成した第3級ブチルアルコールの回収の際は不要である、したがってイオン交換剤の置き不均一系触媒では反応時のみに触媒が存在し回収、精製時は無触媒下で安定に操作する事が簡単にできる点で有利である。これに反して触媒等均一系触媒では回収精製の際触媒を中和せねばならず不利な方法である。

本発明の実施に際し有機酸水溶液中の有機酸濃度は特に限定されないが有機酸濃度が高い程

と第3級ブチルアルコールの生成速度が早くなる一方反応生成物中に有機酸の第3級ブチルエステルの残存量が多くなる。しかしながらこの事は重大なる欠陥ではない。つまり反応液より第3級ブチルアルコールを分離するさいに有機酸水溶液中に該エステルを残すか、必要に応じてさらに分離して反応器に戻すかあるいは又第3級ブチルアルコールの蒸留中適当なる液より抜渡しイオン交換剤中を通して再度アルコールに加水分解して蒸留塔に戻す等の方法によりイソブチレン原単位を低下させることなく反応を行うことができる。したがって有機酸濃度は単に経済的に最適となるよう決定されるべきものである。反応温度は0℃～130℃であり低温の方が平衡的に有利であるが反応速度が遅い。又あまり高い温度は平衡的に不利であるのみならず触媒寿命が短くなる。したがって好ましくは40℃～80℃である。反応圧力は常圧でも加圧でも良いが通常は炭化水素類混合物を液化するのに必要を極度加圧するのが良い。反応時

間には触媒の使用量、温度、有機酸の種類、濃度により適宜に選定されるべきである。反応器の型式は固分式でも良く通常は連続式が行なわれる。触媒のイオン交換剤は特に限定されないが強酸性イオン交換剤であれば良く好ましくは多孔性のものが良い。

本発明の方法の応用例の1つとして炭素数4の炭化水素類を主体とした混合物中よりイソブチレンを分離する方法にも使用できる。すなわち有機酸を含んだ水とイソブチレン含有炭化水素類混合物とを反応せしめてイソブチレンを第3級ブチルアルコールとなし、該アルコール含有有機酸水溶液とイソブチレンを除去した炭化水素類混合物とを傾斜分離し、該アルコール含有有機酸水溶液より蒸留により第3級ブチルアルコールを分離した後公知の方法により第3級ブチルアルコールを脱水してイソブチレンを得ることが出来る。かかる方法で得たイソブチレンはきわめて高純度である。

次に本発明の方法の実施順位の1例を添付図

循環ポンプ/02により前述の炭化水素類混合物と共に第1イオン交換樹脂充填塔/03に流通せしめ残イソブチレンの大部分を第3級ブタノールに変換せしめる。第1反応器の液はライン6より第1デカンター/04に導かれ下層は前述の通り第2反応器に送られる。上層はライン7を通じて炭化水素分離塔/09に送られ塔頂よりイソブチレンを含まない炭化水素類混合物を取り出し塔底より有機酸、第3級ブタノール、及び極く少量のイソブチレンジイマー等を回収しライン10を通じてライン4と合わせてライン11としアルコール分離塔/13に送られる。110, 111, 112は炭化水素分離塔附属のリボイラー循環ポンプ、リボイラー、及びコンデンサーである。アルコール分離塔/13の塔頂からは第3級ブチルアルコールと水の一部を取り出し、塔底より酢酸水溶液を取り出す。114, 115, 117はそれぞれ同塔附属のリボイラー循環ポンプ、リボイラー、コンデンサーである。アルコール分離塔/13へ送られる

にしたがって説明する。本例はイソブチレン含有炭化水素類混合物より第3級ブチルアルコールを連続的に製造する方法である。

101は第1反応器、102は全循環ポンプ、103は第1イオン交換樹脂充填塔、104は第1デカンターである。ライン1より第2反応器/05に供給された原料炭化水素類混合物はライン5により第1デカンター/04の下層から取り出された有機酸水溶液を主体とする混合液と共に循環ポンプ/06により第2イオン交換樹脂充填塔/07に流通せしめてイソブチレンを第3級ブタノールに変換せしめる。第2反応器内の液はライン3より第2デカンター/08に導かれ層分離して下層はライン4を通じてアルコール分離塔/13に送られる。一方上層は炭化水素類混合物でありその中の未反応のイソブチレンをさらに回収するためライン3を通じて第1反応器/01に供給される。第1反応器にはアルコール分離塔/13の塔底より回収された有機酸水溶液がライン5を通して供給され

有機酸水溶液中に第3級ブタノールの他に無視できない量の有機酸エステルを含む場合は塔の途中にイオン交換樹脂充填塔/14を設け、塔の適当な部分から抜き出した液を流通させてエステルを加水分解し、第3級ブチルアルコールに変換させることができる。第3級ブタノールは水と共沸するため水を完全には分離出来ないため必要あればさらに公知の方法により水を分離する。最後にアルコール分離塔からの塔底液はライン15より必要量の水を補充し第1反応器に供給して再使用する。

次に本発明の方法による実施例を示す。

実施例 1

水100モルと酢酸30モルの混合液中にスルホン酸型イオン交換樹脂/12相当量を充填させた反応器にイソブチレンを吹き込んだ。圧力は常圧で温度は40℃で行なつた。反応時間1時間後に第3級ブタノールが0.37モル生成し4時間後には第3級ブタノールが0.68モル

生成した。なお4時間の反応終了後も反応液中には第3級ブチル酢酸やイソブチレンの2量体はトレース程度であつた。

実施例 2

水100モル、酢酸270モルの混合液中にスルフォン酸型イオン交換樹脂5.6g当量を懸濁させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。圧力は常圧で温度は40℃で操作した。反応時間2時間後には、第3級ブタノールが8.45モル、第3級ブチル酢酸が1.78モル生成し、4時間反応後には第3級ブタノールが30.6モル、第3級ブチル酢酸が4.1モル生成した。4時間反応終了後の液にはイソブチレンの2量体がトレース程度検出されたにすぎない。

次に実施例1, 2に対応して有機酸を共存させなかつた場合について比較例1, 2に示す。

比較例 1

水130モルにスルフォン酸型強酸性イオン

あつた。この例から有機酸が共存しない場合の第3級ブチルアルコール生成量は著しく低く、実用性に乏しいことがわかる。

実施例 3

水100モル、酢酸100モルの混合液中にスルフォン酸型イオン交換樹脂6.9g当量を懸濁させたものを攪拌器付オートクレープに仕込み表-1に示す組成の炭化水素類混合物を50モル仕込んだ密閉系で反応温度40℃にて1時間反応させた。反応中圧力は5.5 atmであつた。反応液中には第3級ブタノールが3.16モル、第3級ブチル酢酸が0.3モル生成した。他の反応物質例えば第2級ブタノール、ノルマルブタノール、第2級ブチル酢酸、ノルマルブチル酢酸はまったく検出されず又イソブチレンジイマーもトレース程度検出されたにすぎないイソブチレンのみが選択的に第3級ブチルアルコールに転化された。

交換樹脂1.2g当量を仕込んだ攪拌器付反応缶に常圧でイソブチレンを吹き込んだ。反応液温度は40℃を維持するよう制御した。時間毎の反応液中の第3級ブチルアルコール収量は下記のとおりである

時 間	1時間	2時間	3時間
第3ブチルアルコール 収量(モル)	0.0376	0.0818	0.0935

反応液中に他の物質例えばイソブチレンの2量体、3量体等は検出されなかつた。

比較例 2

水370モルとイソブチレン12モル及びスルフォン酸型強酸性イオン交換樹脂5.6g当量を攪拌器付オートクレープに仕込み温度を60℃に維持しつつ反応させた。反応中の圧力は5気圧であつた。3時間反応後の第3級ブタノール生成量は0.50モルであつた。他の物質例えばイソブチレンの2量体、3量体は検出されな

表-1 炭化水素類混合物組成

成分名	容 量 %
イソブタン	1.3
ブ タ ン	8.2
ノ ー プ テ ン	25.3
トランス-3ブテン	15.3
シス-3ブテン	10.3
イソブチレン	39.7

実施例 4

実施例3と同様の原料、触媒仕込条件で行ない温度を60℃とし1時間反応させた。結果は第3級ブタノールが12.5モル、第3級ブチル酢酸が0.51モル、イソブチレン3量体が0.01モル生成した。実施例3と同様その他の生成物は検出されなかつた。

実施例 5

水100モル、酢酸100モルの混合液中に

表-2 炭化水素類混合物組成

成分名	容 量 %
イソブタン	3.1
ノルマルブタン	18.7
1-ブタン	63.4
トランス-2ブテン	19.3
シス-2ブテン	10.3
イソブチレン	5.4

スルフォン酸型イオン交換樹脂 3.5g 重量を懸濁させたものを攪拌器付オートクレープに仕込み表-2に示す組成の炭化水素類混合物を30モル仕込んだ密閉系で反応温度80℃で1時間反応させた。反応圧力は1/atmであつた。反応液中には、第3級ブタノールが1.05モル生成し、第3級ブチル酢酸は0.055モル、第3級ブチルアルコール、イソブチレンの3量体、3量体等は検出限界外であつた。本実施例に明らかごとく本発明の方法はイソブチレンの濃度のきわめて低い炭化水素類混合物を対象とする場合でもきわめて選択的にイソブチレンを第3級ブタノールに転換しうる事が明らかである。

実施例 6

本例では図面に示したフローにしたがつたパイロットプラントによる第3級ブタノールの製造例を示す。原料炭化水素類混合物として表-1の組成の混合ガス100モル/時間をライン1より第2反応器に供給する。一方ライン2より水と酢酸の等モル比を主成分とする原料液600mol/時間を第1反応器に供給する。第1デカンター、第2デカンターはそれぞれ図面に示された如く第1反応器、第2反応器と接続さ

れている。第1、2反応器附属の触媒床にはスルフォン酸型カチオン交換樹脂を各々3kg、7kg充填した。第1反応器の温度は45℃、第2反応器の温度は60℃に維持した。各々の反応器から取り出された反応液はライン3、4を通過してアルコール分離塔にかけられ塔頂より製品第3級ブチルアルコール水溶液を3.32kg/時間の割合で得、塔底より酢酸水溶液を回収する。製品第3級ブチルアルコール水溶液の組成は表-3に示す通りである。塔底の酢酸水溶液に水を43モル添加して再び第1反応器に供給する。一方第1デカンターの上層液はパイプ1より炭化水素分離塔に供給し塔頂より炭化水素類混合物3.44kg/時間の割合で回収した。回収された炭化水素類混合物の組成は表-4に示す通りである。原料炭化水素類混合物中のイソブチレンからの第3級ブタノールの収率は98%であつた。

表-3 製品第3級ブタノール組成

成分名	wt %
ブタノール	86.66
水	13.17
イソブチレングリマー	0.17
第3級酢酸ブチル	トレース
第2級 "	トレース

表-4 回収炭化水素類混合物組成

成分名	mol %
イソブタン	3.13
ノルマルブタン	13.4
1-ブタン	41.3
トランス-2ブテン	28.1
シス-2ブテン	16.9
イソブチレン	1.14

実施例 7

水100モルとプロピオン酸220モルの混合液中にスルホン酸型イオン交換樹脂8.5g当量を懸濁させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。反応缶の圧力は常圧で温度は60℃で操作した。反応開始後2時間経過後の反応液中には第3級ブタノールが23.2モル、第3級ブチルプロピオン酸が0.7モル生成していた、なおイソブチレンの3量体はトレース程度検出されたにすぎない。

実施例 8

水110モルとトリタール酸18モルの混合液中にスルホン酸型イオン交換樹脂19g当量を懸濁させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。反応缶の圧力は常圧で温度は60℃で操作した。反応開始後2時間経過後の反応液中には第3級ブタノールが2.3モル、トリタール酸第3ブチルエステルが0.9モル生成していた。なお反応液中にはイソブチレンの3量体、3量

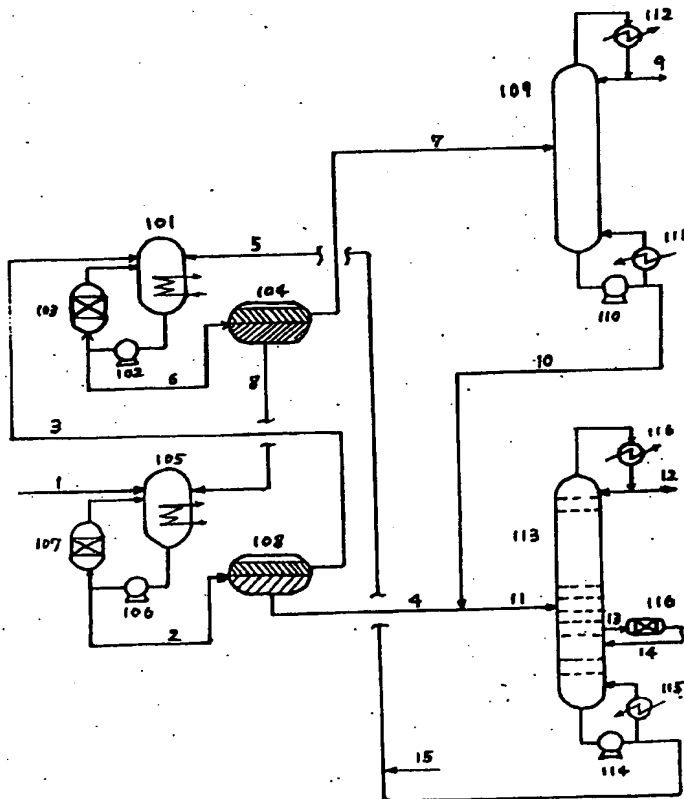
体は検出されなかった。

4 図面の簡単な説明

本発明の方法を連続的に実施する場合の図様の1例を示すフローシートである。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁護士 吉沢敏夫



4 前記以外の発明者

広島県大竹市風川3丁目2-3 堀田 隆
 広島県大竹市風川3丁目2-1 杉本 幸信
 広島県大竹市立戸1丁目10-26 内田 隆二

手 続 補 正 書

昭和 48 年 12 月 11 日

特許庁長官 齊 藤 英 雄殿

1. 事件の表示

特願昭 48 - 83719 号

2. 発明の名称

第 3 級ブチルアルコールの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋 2 の 8
(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 ~~清水 善三郎~~
金 澤 脩 三

4. 代 理 人

東京都中央区京橋 2 の 8
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁護士 吉 沢 敏 夫

5. 補正命令の日付

自 発 補 正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の記号

7. 補正の内容

(1) 明細書第 2 頁下から 5 行の「原系」を「原

「得られた第 3 級ブタノール中に有機酸エステルが含まれる場合は必要に応じ水を加えた後これをイオン交換樹脂層に通すことによつて該エステルを加水分解し、再度蒸留することによつて精製することができる。」

(7) 同第 16 頁下から 4 行の「の等モル比を」を「のモル比 2 : 1 の液を」に改める。

(8) 図面の右端中項のコンデンサーの記号「116」を「117」に改める。

特開 昭 50 - 32116 (7)

系」に改める。

(8) 同第 6 頁 10 行「蒸留塔に戻す等の方法により」を次の通り改める。

「蒸留塔に戻す方法、あるいは反応液から蒸留によつて該エステルを含有する第 3 級ブチルアルコールを得た後これをイオン交換樹脂と接触せしめて該エステルを加水分解し、再度蒸留して有機酸を除去する等の方法により」

(9) 同第 7 頁 13 行「イソブチレンを除去した」を「残余の」に改める。

(4) 同第 7 頁 14 行「傾斜分離し、」を「傾斜法又は蒸留法によつて分離し、」に改める。

(5) 同第 7 頁下から 2 行及び 1 行の間に次の文を加入する。

「本発明において有機酸水溶液と炭化水素混合物との反応は完全混合型反応器、押出し流れ型（ピストンフロー型）反応器又はこれらの組合せを用いることによつて行うことができる。」

(6) 同第 10 頁 6 行「…… ができる。」の後に次の文を加入する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.